

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—167642

⑫ Int. Cl.³
C 08 L 57/00
C 08 K 3/22
5/00

識別記号
CAB
CAB

庁内整理番号
6911—4J
7342—4J
7342—4J

⑬ 公開 昭和58年(1983)10月3日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 赤外線反射ビニルポリマー組成物

⑮ 特 願 昭58—36793

⑯ 出 願 昭58(1983)3月8日

優先権主張 ⑰ 1982年3月8日 ⑱ 米国(US)
⑲ 355501

⑳ 発 明 者 エルピラ・ポリソブナ・ラビノ
ビツチ
アメリカ合衆国オハイオ州4411
8サウス・ユウクリッド・コロ
ニー・ロード3798

㉑ 発 明 者 ジェイムス・ウィリアム・サマ
ーズ

アメリカ合衆国オハイオ44140
ベイ・ビレッジ・ウルフ・ロー
ド29751

㉒ 出 願 人 ザ・ビー・エフ・グッドリッチ
・カンパニー

アメリカ合衆国ニューヨーク10
017ニューヨーク・パーク・ア
ベニュー277

㉓ 代 理 人 弁理士 青木朗 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

赤外線反射ビニルポリマー組成物

2. 特許請求の範囲

1. ポリマー用の可塑剤と共に又は^(それを用いて)ビニルモノマーのホモポリマー又はコポリマー、スズ安定剤、有色顔料、およびポリマー重量に対し、酸化鉄二クロムおよび酸化鉄二鉄の混合物からなる赤外線反射黒色顔料約0〜約15重量部を含んでなる、日元のもとで使用に適合した組成物。

2. 前記ホモポリマーがポリ塩化ビニルである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 前記可塑剤がジ-(2-エチルヘキシル)フタレートである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4. 前記可塑剤の量がポリマー重量に対し、約0〜約30重量部である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

5. 前記モノマーが塩化ビニル及びアクリル酸エチルである、特許請求の範囲第1項記載の組成

物。

6. 前記ホモポリマーがポリ塩化ビニルである、特許請求の範囲第3項記載の組成物。

7. 前記有色顔料がクロマターブルブラウン5且及びフタロシアニングリーンである、特許請求の範囲第6項記載の組成物。

8. 前記可塑剤がジ-(2-エチルヘキシル)フタレートである、特許請求の範囲第5項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

重合性物質及びそれ等から得られる製品は、家の羽目板等における様に特に屋外の使用に対して有効な腐蝕的価値を有することが必要とされる場合、ビニルポリマーの如き重合性物質及びそれ等から得られる製品は崩壊に対して抵抗性を示さなければならない。ここで崩壊とは製品の構造的保全本性の損失、製品の暗色化若しくは変色、可塑性若しくはレジリエンスの損失、軟化に起因する形状損失、又はこれ等の現象の組み合わせを意味するものとする。上述の種々のタイプの崩壊は要求

(空気)、熱及び光、特に紫外線(UV)、可視、及び赤外(IR)領域内の日光により促進若しくは触媒化される。

重合性物質を保護する為、これまで種々の成分若しくは安定剤をポリマーに添加したり、或いは又該ポリマー物質から製造された完成品の崩壊を防止若しくは抑制する為、それ等の化合物を添加するのが常であった。これ等の安定剤は多種の且つ複雑な方法で作用しており、例えばポリマー若しくは樹脂中光及び酸素の崩壊に対して安定化させる化合物は光の崩壊に対しそのものを安定化させず、或いは又逆も同じである。多くの場合において、最適な保護状態を得る為、化合物の混合(各々の化合物はある種のタイプの崩壊に対して最大の保護状態を与える為、特に選ばれる)が盛々用いられる。

太陽からの光エネルギーは太陽に暴露された物品内の温度上昇をもたらす、ということが知られている。このことは、ビニルハフス下張りの場合には特に不都合な問題である。というのはそれが、

(3)

そしてこの加熱を変化させる為に多くのことはなし得ない。又、可視光線領域において吸収若しくは反射する顔料は時として添加され有色を与える。然るに、これ等の顔料は可視光を吸収し且つこの吸収された光によって製品を加熱する。若しも可視光線中に吸収された光の量を変えんとするならば、このことは色の変化をもたらしてしまいであろう。従って吸収された可視光は変化され得ない。

赤外線エネルギーを反射させ且つ紫外線の保護若しくはそれ等の色を変化させることなく製品の加熱を低下させる様な顔料、又は他の材料を有することが特に望ましい。赤外光線を反射する黒色顔料の様な、顔料を有することが望ましい。カーボンブラック顔料が提案されて来ているが、該顔料は紫外領域及び赤外領域の光を吸収するので、該顔料は製品の加熱をもたらす特に具合が悪い。

「エンサイクロペディア・オブ・ポリマーサイエンス・アンド・テクノロジー(Encyclopedia of Polymer Science and Technology)」J. 1971年、10、165頁中には、黒色の酸化鉄が優れた耐光

(5)

表面形状である。下張りの「オイルキャンニング(Oil canning)」をもたらすからである。オイルキャンニングは、羽目板パネルの中心が端及びハンガーよりもより長いという事実によって引き起され、そしてより長いセンターはパネル内でウェーブを引き起す。若しも端及びハンガー部分が収縮してしまふならば、オイルキャンニングは永久的なものとなるであろう。例えば、太陽光線下にあるパネルの中心は、より熱くなり更に熱膨張が原因で前記パネルの中心は、屈された部分の端及びハンガーよりもより長くなる。熱膨張の問題を最小限のものとする為、太陽エネルギーをあまり多く吸収しない着色剤を選ばなければならず且つ選ばれる物質はあまりに高い線膨張率を有してはならない。

ビニル、及び多くの他のプラスチック材料は暴露中の保護に対し紫外線吸収材を必要とする。これ等の吸収材は有機物質、二酸化チタン、カーボンブラック等である。しかし乍ら、紫外線を吸収することにより、製品は紫外線によって加熱され

(4)

性、良好な耐食性及び良好な耐熱性を示すことが述べられている。又、褐色の酸化鉄は優れた耐光性及び良好な耐熱性を示す。しかし乍ら、前記文献中には酸化鉄が赤外反射であることは何ら示唆されておらず、この赤外反射は熱の蓄積を減少させる為ビニル化合物中特に望ましく、更に太陽光線に暴露されるビニルハフス羽目板において特に望ましい。

以下の事実が見い出された。即ち赤外線エネルギーを反射させる、顔料を適当に選択することにより、ビニルハフス羽目板の如き製品の加熱が該製品の紫外線保護又は該製品の色を変化させることなく低下出来るということである。更に以下の事実が見い出された。即ち耐食性のある酸化亜二クロム及び酸化亜二鉄の混合物の如き黒色赤外反射顔料及び他の赤外反射顔料をビニルポリマー化合物中に用いた場合、該ポリマーから得られる製品中の熱の蓄積を、該製品を日光に晒した場合実質的に減少出来るということである。赤外光線を反射する、黒色顔料を有することは重要である。例

(6)

故ならばカーボンブラックは製品の加齢をもたらすので特に具合が悪いからである。

本発明のポリマー組成物は、主としてビニルポリマー物質及び赤外反射顔料を含んで成る。又、該組成物はビニルポリマー用の可塑剤を含有し得る。従って、ビニルポリマー粒子は可塑剤の良好な侵入を得させしめる為多孔性であるべきである。

本発明で用いられるビニルポリマー、又はビニルポリマー材料は、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン等の如きハロゲン化ビニル及びハロゲン化ビニリデンのホモポリマー及びコポリマーを言うものとする。ハロゲン化ビニル及びハロゲン化ビニリデンは、互いに共重合することが出来るか、又は前記各々の化合物は少なくとも一種の末端 $\text{CH}_2=\text{C}$ 基を有する一種又はそれ以上の重合可能なオレフィン性モノマーと共重合することが可能である。その様なオレフィン性モノマーの例として、 α 、 β -オレフィン性不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、 α -シアノアクリル酸等；アクリル酸エス

テル、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸シアノエチル等；メタクリル酸のエステル、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル等；ニトリル類、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等；アクリルアミド類、例えばメチルアクリルアミド、N-メタロールアクリルアミド、N-ブトキシメタクリルアミド等；ビニルエーテル類、例えばエチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル等；ビニルケトン類；スチレン及びスチレン誘導体、例えば α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン等；ビニルナフタレン、アリル及びビニルクロロアセテート、ビニルアセテート、ビニルピリジン、メチルビニルケトン；ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等を含むジオレフィン類；更に当業者に周知の他の重合可能なオレフィン性モノマー類等が挙げられる。

本発明は特にホモポリマー及びコポリマーに適用することが出来、これ等のホモポリマー及びコ

(7)

ポリマーは塩化ビニル若しくは塩化ビニリデン単独で、又はモノマー混合物の重量に対し約40重量部までの量でそれ等と共重合可能な一種又はそれ以上の重合可能なオレフィン性モノマーとの混合物を用いて重合することにより得られる。最も好ましいビニルポリマー、又は樹脂はポリ塩化ビニル(PVC)であるが、本発明では簡便な説明のためそれに限し説明するが本発明がこれに限定されないことはもとよりである。

本発明のビニルポリマー組成物は日光に暴露される様な製品、特に長期に亘って暴露される様な如何なるタイプの製品を製造する場合にも有効である。然してビニルポリマー組成物は耐候性が重要であるビニルヘクス羽目板の製造において、更に同様に羽目板の表面形状若しくはオイルキャンニングを實質的に減少させる為或いは防止する為に羽目板内の熱蓄積の減少において特に重要である。羽目板は全てが一個の製品でも良く、或いは又基材及びその基材上の被覆材料から成る押し出し複合材料でも良い。複合材料を用いる場合、該

(9)

(8)

被覆基材は赤外反射顔料を含有するであろう。

製造すべき製品に係わらず、適当な塩化ビニルポリマーが用いられるべきである。大抵の場合において、PVCを用いることが好ましく特にヘクス羽目板の製造において好ましい。何れにしても、塩化ポリマー粒子は可塑剤を有効に吸収する為に良好な多孔性を有しなければならない。固体の非多孔性ポリマーはより高度に膨潤してからねばならず且つ満足出来る製品若しくは製造物を作る為に非常に高い濃度の可塑剤を必要とする。約15〜約50容量部の気孔空隙を有する塩化ビニルポリマー粒子は、太陽光線下屋外の使用に對し適当な製品を製造する場合に満足出来る。好ましくは、ポリマー粒子は気孔空隙の約25〜約35容量部を含有する。

満足な結果を与える為に通常用いられている可塑剤の量は、塩化ビニルポリマー100重量部に對し約10〜約40重量部の範囲内である。然るに、好ましくは、使用される可塑剤の量は、ポリマー100部の重量に對し約20重量部〜約30

(10)

重量部の範囲内である。本発明で用いられる可塑剤の量は、可塑化ビニルポリマーの製造において、特に柔軟性が重要であるフィルム等を製造する場合に使用するPVCプラスチックの製造において通常用いられている量よりも相対的に少ない。塩化ビニルポリマー100重量部に対し40重量部以上の量の可塑剤を用いる場合、製品若しくは製造物に対し逆効果を与え、耐候性に対しそれ等の衝撃保留性の低下をもたらす。

本発明で使用される適当な可塑剤の例として以下のものが挙げられる：ベンジル若しくはフェニル基、又は1-24個の炭素原子数、更に好ましくは4-16個の炭素原子数を有するアルキル、アルコキシアルキル又はシクロアルキル基のフタル酸及びイソフタル酸ジエステルであり、例えばジイソオクチルイソフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジフェニルフタレート、ジメチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジイソアミルフタレート、ジイソヘキシルフタレート、ジ-n-ヘキシルフタレート、ジ-(2-エチル

(11)

例えばトリフェニルホスヘート、クレジルジフェニルホスヘート、トリブチルホスヘート等である。本発明において使用出来る好ましい可塑剤は液状のフタレート可塑剤であり、そのうちでジ-(2-エチルヘキシル)フタレート又はジイソデシルフタレートが所期の結果をもたらすので特に良好である。可塑剤の混合物も使用することが出来、即ち使用される特定の塩化ビニル及びそれ等の多孔性に応じて二種又はそれ以上の上記タイプの可塑剤が使用される。

本発明の組成物において最も重要な成分は赤外反射顔料であり、特に黒色赤外反射顔料である。最も重要な赤外反射黒色顔料はフェロコーポレーションオブクレーブランド(Ferro Corporation of Cleveland) (オハイオ州) によって製造される0-1.318ブラックであり、これは Cr_2O_3 及び Fe_2O_3 の混合物である。この様な顔料を用いることにより、ビニルポリマー製品、例えばビニルハウス用目地の加染はそれの紫外線の保護又は色の変化を伴うことなく低下される。

(13)

ヘキシル)フタレート、ジイソオクチルフタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジ-n-デシルフタレート、ブチルノニルフタレート、ブチルデシルフタレート、イソオクチルイソデシルフタレート、n-オクチルロ-デシルフタレート、ジ(ブトキシエチル)フタレート、ジシクロヘキシルフタレート等である。加えて、本発明において他の可塑剤も有効である、例えばジイソブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、ジ-(2-エチルヘキシル)アジペート、ジイソデシルアジペート、イソオクチルイソデシルアジペート、エポキシ化大豆油、ジ-(2-エチルヘキシル)アジラート、ジイソオクチルアジラート、ジベンジルセバケート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジ-(2-エチルヘキシル)セバケート、ジイソオクチルセバケート等である。又更に可塑剤として適当なものはリシノレート、例えばジエチレンジリコールモノリシノレート、メチルリシノレート等である。更にトリオルガノホスヘートも使用することが出来、

(12)

ビニルポリマー製品の色変化を得る為に、他の赤外反射顔料を黒色顔料と共に組み合わせて用いられる。他の赤外反射顔料の例として、フタロシアニンプール、ミターライトブラウン(meteor light brown) #7739 (Mn-Zn-Al-Cr 酸化物)、クロミウムオキサイドグリーン、ブライトゴールデンイエロー(Tl-Sb-Cr 酸化物)、クロマタールブラウン(chromathal brown) 5 B、フタロシアニングリーン、コバルトブルー #1、酸化チタン等が挙げられる。黒色顔料は、組成物中一種のビニルポリマー若しくは複数のポリマーの重量部に対し約0重量部〜約15重量部の範囲内でビニルポリマー組成物中で使用すべきである。他の赤外反射顔料の量は、完成品において希望する所期の色に応じて変化し得る。しかし、以下の内容は再び指摘されるべきである。即ちカーボンブラック顔料の使用は避けねばならない。何故ならば該顔料は紫外、可視及び赤外に於ける光を吸収するからであり更にビニルポリマー製品中に熱の蓄積をもたらす為特に不都合であるから

(14)

である。このことは以下の実施例において明瞭に示されている。

本発明を更に説明する為以下に実施例を掲げるが、本発明がこれに限定されないことは素よりである。実施例中、全ての部及びパーセントは特に言及しない限り重量単位である。

実施例 1

この例において、一連の12個の被覆素材試験品及び2個の照査用、未可塑化PVC試験品が作られた。被覆素材は伸長ビニルハウス羽目板及びビニル膜等において外部反射性の層である。試験品において、カーボンブラックは対照として用いられ更にニコニコレーションオブクリーブランド(オハイオ州)から入手される赤外反射黒色顔料(「O-1316ブラック」として言及される)と比較した。各試験品の成分は2本ロールミルを用いて3分間340°Fで混合した。各々の組成物を5分間340°-350°Fの温度で予備加熱し、次いで加圧し、6インチ×6インチ×0.45インチのパネルに成形した。それ等を5分間プレスした。

(15)

試験番号	1	2	3	4	5	6
成分	100	100	100	100	100	100
PVC (ポリ塩化ビニル)	3	3	3	3	3	3
ニオニコレーションオブクリーブランド	25	25	25	25	25	25
カーボンブラック	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
二酸化チタン	10	10	10	10	10	10
ニコニコレーションオブクリーブランド	125	125	8	8	15	15
カーボンブラック	0.02	—	0.02	—	0.022	—
ニコニコレーションオブクリーブランド	—	0.64	—	0.64	—	0.7
ニオニコレーションオブクリーブランド	7.2	7.2	—	—	—	—
カーボンブラック	—	—	9.6	9.6	—	—
二酸化チタン	—	—	—	—	1.7	1.7
ニコニコレーションオブクリーブランド	30	26	31	27	27	21

(17)

照査用 (鏡き)

(16)

試験番号	7	8	9	10	11	12
成分	100	100	100	100	100	100
PVC (ポリ塩化ビニル)	3	3	3	3	3	3
ニオニコレーションオブクリーブランド	25	25	25	25	25	25
カーボンブラック	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
二酸化チタン	10	10	10	10	10	10
ニコニコレーションオブクリーブランド	5	5	15	15	7	7
カーボンブラック	0.08	—	0.05	—	0.3	—
ニコニコレーションオブクリーブランド	—	2.56	—	1.6	—	9
ニオニコレーションオブクリーブランド	9	9	—	—	—	—
カーボンブラック	—	—	—	—	1.7	1.7
二酸化チタン	—	—	—	—	—	—
ニコニコレーションオブクリーブランド	—	—	—	—	—	—
ニコニコレーションオブクリーブランド	36	27	32	22	41	28

(18)

表1 成分 (質量%)

試 験 番 号	13	14
色	補 色	
成 分		
PVC (ポリ塩化ビニル)	100	100
鉛ナオグリコラート型の安定剤	2	2
ジ-(2-エチルヘキシル)フタレート	—	—
潤滑剤	3.75	3.75
アルミニウムシリケート、無水	—	—
二酸化チタン	7	7
カーボンブラック	.3	—
フェロブラック ($\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$)	—	9
顔料 D	1.7	1.7
顔料 E	1.8	1.5
加工助剤 - アクリルタイプ	—	—
対衝撃性改良剤 - アクリルタイプ	6	6
熱 収 縮 率 (%)	38°	27°

以下余白

上記結果から明らかなように、赤外反射黒色顔料を用いる場合熱の蓄積は最大13℃までに低下する。これはカーボンブラックを使用するも、はるかに改良された点である。

本発明のビニルポリマー組成物は、家の羽目板および他の建築物の羽目板、シャッター、屋根穴、キャンパー用テントおよび日光に長時間暴露するような他の同様の材料の製造に對し最も有用である。更に本発明の組成物はビニルハウス羽目板の「オイルキャンニング」を實質上減少する。

以上、本発明の特定の態様について説明したが、本発明の変形および均等物は当業者に明白であり、特許請求の範囲に含まれることは勿論である。

以下余白

(19)

(20)